

УДК 519.23

ГИПСОВЫЙ МЕРГЕЛЬ КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ**GYPSUM MARL HOW RAW MATERIALS FOR BINDERS**

©Асаматдинов М.О.

*Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет
(НИУ МГСУ), г. Москва
marat.asamatdinov@mail.ru*

©Asamatdinov M.O.

*National Research University Moscow state university of civil engineering
(NRU MSUCE), Moscow
marat.asamatdinov@mail.ru*

©Аристов Д.И.

*Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет
(НИУ МГСУ), г. Москва
Den93adi@mail.ru*

©Aristov D.I.

*National Research University Moscow state university of civil engineering (NRU MSUCE), Moscow
Den93adi@mail.ru*

©Румянцев Г.Б.

*Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет
(НИУ МГСУ), г. Москва
kotrzhot@ya.ru*

©Rumiantsev G.B.

*National Research University Moscow state university of civil engineering
(NRU MSUCE), Moscow
kotrzhot@ya.ru*

Аннотация. В работе рассмотрены перспективы использования гипсового мергеля в качестве сырья или компонентов строительных материалов.

Основные методы исследования: микроскопический, рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ, термометрия, нормативные испытания свойств вяжущих

В процессе работы были получены результаты, позволяющие рекомендовать гипсовый мергель в качестве сырья для изготовления воздушных или гидравлических вяжущих веществ, в зависимости от условий термообработки, а также в качестве модифицирующих добавок в цементы.

Abstract. The paper discusses the prospects for the use of gypsum marl as a raw material or components of building materials.

Basic research methods: microscopy, X-ray and X-ray analysis, thermometer, test the properties of binding regulations.

In operation, was obtained the results allow to recommend marl gypsum as a raw material for the

manufacture of air or hydraulic binders, depending on heat treatment conditions, and also as modifying additives in cements.

Ключевые слова: гипсовый мергель, глиногипс, раствор, добавки, кремнезем, вяжущее.

Keywords: marl, gypsum, clay, plaster, mortar, additives, silica binder.

Гипсовый мергель как строительный материал известен под названиями гажа, ганч, глиногипс. С X века гажа имела широкое применение в Средней Азии и Закавказье. Гажевые растворы характеризовались исключительной влагостойкостью, о чем свидетельствуют многочисленные древние здания, прекрасно сохранившиеся [1]. Широкому применению гажки способствовала пластичность раствора, как одно из важнейших противосейсмических свойств. Проблемы использования глиногипса стали интересовать инженеров с начала 50-х годов XX века, в плане использования строительных растворов, штукатурных покрытий, добавок к цементам, изготовления стеновых изделий.

Расширение областей применения гипсового мергеля в строительстве предполагает, в первую очередь, исследование его физико-химических свойств с последующим определением направлений создания новых строительных материалов [2]. Основной причиной отставания научных исследований гипсового мергеля являлось ошибочное представление о малой его распространенности.

Месторождения гипсового мергеля либо являются самостоятельными, либо сопутствуют месторождениям гипса. Гипсоносные породы пермского возраста распространены в Башкирии и Татарстане, в Архангельской, Вологодской, Нижегородской, Ростовской областях. Месторождения верхнеюрского возраста находятся на Северном Кавказе, в Дагестане, Средней Азии, в Среднем Поволжье, Закавказье, в юрских глинах Калужской области [3].

Химический анализ гипсового мергеля кавказских, среднеазиатских и российских месторождений показал, что их химический состав разнообразен: содержание отдельных окислов может изменяться в пределах: SiO_2 — 5-50%; Al_2O_3 — 2,5-14%; Fe_2O_3 — 0,5-6%; CaO — 15-36%; SO_3 — 10-38%; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ — до 3%. Можно предположить, что подобная нестабильность состава предполагает так же и нестабильность свойств, изучение которых и стало одним из направлений исследований.

В литературе гипсовый мергель рассматривается как смесь гипса с глиной или смесь гипса, глины и кварца, или — гипса, глины и карбоната [4]. Установлено, что в состав гипсового мергеля входят так же водорастворимые соли, оказывающие влияние на свойства материала как вяжущего. Минералогический состав, который представлен в основном виде четырьмя минералами: гипсом, карбонатом кальция, глинистой субстанцией и кремнеземом.

Анализом водной вытяжки гипсового мергеля установлено, что в нем содержатся ионы натрия, калия, магния, кальция, алюминия, железа, HCO_3^- и SiO_2^- . Во всех образцах водной вытяжки присутствует SiO_2 . На основании спектрального анализа и рентгеноструктурного анализа, термического анализа гипсового мергеля и несulfатной его части (т.е. остатка после удаления $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) дано научно обоснованное определение гипсового мергеля.

Гипсовый мергель (или, в зависимости от местных традиций: гажа, ганч, глиногипс) — осадочная горная порода, представляющая собой механическую или механохимическую смесь гипса, глинистого компонента (монтмориллонита или каолинита), мелкодисперсного карбоната кальция и кремнезема. Кремнезем может находиться в гипсовом мергеле в виде кварца, халцедона или

аморфном состоянии. В гипсовом мергеле всегда содержатся растворимые соли и обломки различных минералов.

Гипсовый мергель можно рассматривать как универсальный материал для добавки к цементам, так как в ней содержится гипс, регулирующий сроки схватывания, а также мелкодисперсный карбонат кальция, глинистая субстанция и другие микронаполнители, а также активная кремнекислота – пуццоланическая добавка [5, 6].

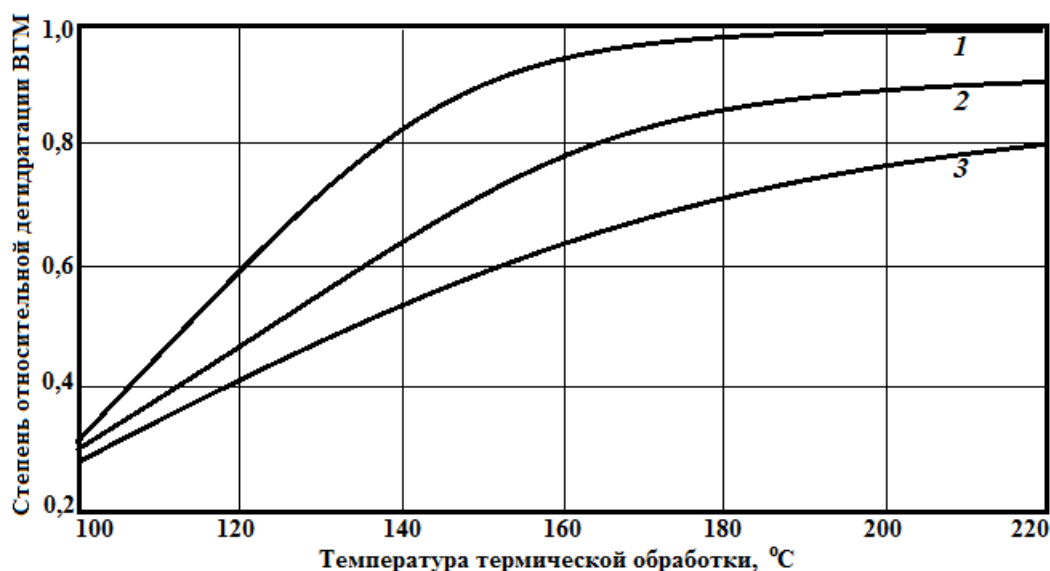
Теоретическая база, для объяснения явлений, протекающих при изготовлении и использовании вяжущих на основе гипсовых мергелей, создавалась на основе изучения процессов дегидратации, гидратации, диссоциации, теплоты гидратации и растворимости гипсового мергеля без термообработки, термообработанного в интервале температур от 100°C до 220°C и обожженного в интервале температур от 500°C до 1000°C.

При изучении дегидратации гипсового мергелях различного состава при температурах до 100°C до 220°C установлено, что гипсовые мергели различного химического состава имеют различие в скорости дегидратации при низких температурах, а свыше 160°C этот процесс одинаков для любого гипсового мергеля. Эффективной температурой для термической обработки гипсового мергеля является 180—200°C (Рисунок).

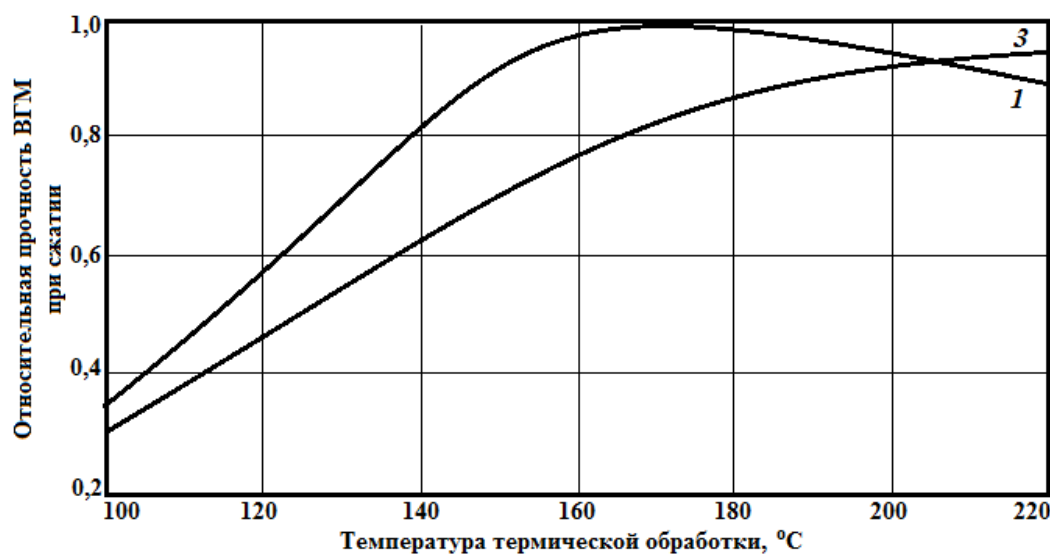
Гипсовый мергель даже при 100°C дегидратируется до ангидрита. Полная дегидратация гипсового мергеля при температурах 180—200°C совершается в течение 5—10 мин. При термической обработке гипсового мергеля нагревание необходимо проводить равномерно, для чего рекомендуется использование вращающихся печей или гипсоварочных котлов.

Оптимальная температура термической обработки гипсового мергеля (180—200°C) подтверждается изучением гидратации вяжущего на основе гипсового мергеля (ВГМ) различных месторождений, термообработанного при различных температурах. Максимальной способностью к гидратации обладает ВГМ, термообработанные при 160—180°C. Повышение температуры термообработки снижает количество связанной воды. В гипсовом мергеле, термообработанном при 160—180°C процесс гидратации проходит полностью. Обжиг при более высокой температуре очень сильно замедляет скорость гидратации и содержание гидратной воды в составе ВГМ.

Для объяснения свойств ВГМ в зависимости от температуры термической обработки (обжига) и процессов, происходящих при обжиге гипсового мергеля, был изучен механизм диссоциации гипсового мергеля. Определение степени диссоциации показало, что потеря массы у гипсового мергеля значительно превосходит потерю массы гипса.



а



б

Рисунок. Влияние температуры термической обработки гипсового мергеля на степень относительной дегидратации (а) и относительную прочность вяжущего на основе гипсового мергеля (ВГМ) (б): при содержании SiO₂: 1 — 10%; 2 — 20%; 3 — 30%

Основываясь на методе поглощения H₂S, SO₂, SO₃, CO₂ был изучен механизм диссоциации ВГМ, и было установлено, что диссоциация гипсовой компоненты ВГМ начинается при температурах меньших, чем у чистого гипса. Так же снижается температура диссоциации CaCO₃, находящегося в составе ВГМ. При 700°C процент разложения гипса в ВГМ составляет 10—20% и выше, а диссоциация карбоната кальция при этой же температуре достигает 50%. Изучение диссоциации ВГМ различного состава показало, что степень диссоциации их не изменяется пропорционально содержанию гипса, а зависит от количественного соотношения компонентов несulfатной части ВГМ.

Предметом особого изучения стала растворимость ВГМ. Растворимость гипса в присутствии мало- и хорошо растворимых солей изучена достаточно подробно, и эти соли рассматриваются как активные минеральные добавки. А ВГМ является природной механической смесью, изначально содержащей подобные компоненты.

Растворимость гипсового мергеля тем выше, чем больше содержание гипса, при этом разница в растворимости гипсовых мергелей различного состава не пропорционально содержанию в них гипса. Оказывают влияние как несulfатные примеси, так и весь химический состав.

Гипсовый мергель имеет растворимость большую, чем необожженный гипс. Различие между гипсовым мергелем и ВГМ термообработанным при 200°C невелико. До температуры обжига 500°C сохраняется некоторая пропорциональность между увеличением содержанием гипса и увеличением растворимости гипсового мергеля.

Диссоциация, находящегося в ГМ карбоната кальция и других примесей при 700°C и выше, значительно изменяет картину растворимости. В противоположность растворимости гипса, продолжительность обжига от 1 до 4-х часов не уменьшает растворимости гипсового мергеля. Подтверждается предположение, что гипс в гипсовом мергеле не претерпевает модификационных превращений, характерных для чистого гипса.

Растворимость гипсового мергеля, обожженного при 500°C и 600°C (несмотря на диссоциацию) практически такая же как у гипсового мергеля, обожженного при 200°C. Это показывает, что нерастворимая модификация гипса либо не образуется, либо ее содержание мизерно по сравнению с растворимой частью. Растворимость гипсового мергеля больше чем обожженного гипса, тогда как обожженный гипс имеет растворимость в 5 раз большую, чем необожженный.

Вяжущие свойства гипсового мергеля в процессе обжига должны изменяться иначе, чем у гипса. Для характеристики различных ВГМ проведено исследование теплоты гидратации ВГМ, полученных при различных температурах обработки гипсового мергеля. Установлено:

- в ВГМ различного состава тепловыделение различно,
- при более высоких температурах это различие усугубляется,
- тепловыделение ВГМ обжига свыше 200°C мало зависит от содержания в нем гипса,
- механизмы тепловыделения у ВГМ и гипса не тождественны, особенно при температурах более 500°C,

- сопоставление данных по тепловыделению и гидратации показывает, что процессы тепловыделения продолжаются дольше, чем гидратация. Это объясняется кристаллизацией двухводного гипса из коллоидной смеси и показывает, что процессы схватывания и твердения ВГМ протекают по схеме А.А. Байкова. при этом период коллоидации в растворе ВГМ длится дольше, чем в гипсовом;

с повышением температуры обжига гипсового мергеля (до 200°C) сильно уменьшаются как тепловыделение, так и количество связанной воды. При более высоких температурах эта зависимость не проявляется, и могут быть даже случаи поглощения тепла.

Обжигом гипсового мергеля при температурах 800—1000°C можно получить гидравлическое вяжущее – сульфатированный гидравлический цемент (СГЦ). Изучение составов СГЦ показало его меньшую водопроницаемость по сравнению с гипсом.

Изучение влияния различных добавок на свойства обожженного гипсового мергеля, установлено, что наиболее эффективны различные шлаки. Максимальный эффект достигается добавкой шлака к обожженному при 600°C СГЦ с получением гидравлического вяжущего с высокой активностью (прочностью). Добавка обожженной при 800°C глины вызывает некоторое увеличение

механической прочности при водном хранении, а при воздушно-сухом хранении добавка до 20% не вызывает снижения механической прочности.

Своеобразие состава СГЦ по сравнению с другими вяжущими предполагает изучение огнестойкости этих композиций. ВГМ (СГЦ) гораздо более огнестойки, чем гипс и портландцемент. Рекомендуется применение раствора СГЦ для строительства тепловых агрегатов (печей, сушилок и пр.), имеющих температуру нагрева до 1000°C, и для отделки печей, работающих при более высокой температуре.

Проведены исследования по использованию гипсового мергеля для получения, декоративного вяжущего (на основе СГЦ). Подобраны красители минерального происхождения, органические пигменты — неустойчивы. Применение цветного ВГМ позволяет организовать архитектурную отделку фасадов.

Исследование влияния добавки обожженного гипсового мергеля к различным цементам основывалось на работах В.Н. Юнга по микронаполнителям [7, 8], к которым, в данном случае, можно отнести мелкодисперсный карбонат кальция, кремнезем в активной форме, водорастворимые соли. Исследование свойств и состава обожженного гипсового мергеля показала перспективность добавки его к цементам.

Влияние добавки гипсового мергеля различных составов на реологические характеристики цементного теста проводилась с использованием гипсовых мергелей с содержанием гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) от 23,48% до 59,48%. Дозировка гипсового мергеля составляла 15%, 20%, 25% в необоженном виде; обжиг проводился при 170°C, 550°C, 700°C и 900°C.

Определение количества воды для теста нормальной густоты при всех температурах обжига гипсового мергеля и при всех дозировках показало, что оно меняется незначительно, и практически всегда совпадает с количеством воды необходимым при добавке 2,5% гипса. Изучение сроков схватывания показало:

- не выявлено закономерной зависимости между сроками схватывания и содержанием $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в гипсового мергеля и его температурой обжига;
- некоторые гипсовые мергели в необоженном и термообработанном при 170°C видах не замедляют сроков схватывания и требуют для этой цели обжига при 500—550°C. Это присуще тем гипсовым мергелям, термообработанным при 170—200°C которые схватываются очень медленно;
- некоторые гипсовые мергели вызывают замедление сроков схватывания, как в необоженном, так и обожженном виде;
- добавками гипсового мергеля можно регулировать сроки схватывания цементов.

Оценка предела прочности при растяжении образцов пластичного раствора (без песка) показала, что добавка 15%, 20%, 25% ВГМ не снижает механической прочности по сравнению с цементами с добавкой 2,5% гипса, как при воздушно-сухом, так и при водном хранении. Исключение составляет гипсовый мергель, обожженный при 900°C, который значительно снижает прочность при сухом хранении и вызывает полное разрушение цементного камня при водном хранении. Эти данные подтверждают испытания на разрыв и на сжатие образцов на основе растворов жесткой консистенции (1:3). Добавка различных обожженных гипсового мергеля до 25% не вызывает снижение механической прочности. Может быть рекомендована для портландцемента, после тестовых испытаний.

Цементы с большим содержанием SO_3 дают небольшое снижение механической прочности при ранних сроках хранения. В шести месячном возрасте и выше — наоборот, чем больше содержание SO_3 (до 9%) тем механическая прочность выше. Эти выводы подтверждены данными В.А. Кинда и

В.М. Лежаева [8, 9].

Введение обожженного гипсового мергеля в состав портландцемента до 9% по SO_3 вызвало необходимость изучения свойств ГМ-модифицированных портландцементов (ПЦГМ) и, в первую очередь их термичности (тепловыделений). Установлено, что количество тепла, выделяемое при гидратации цемента, зависит от состава этого цемента, а при модификации осложняется присутствием гипса и других соединений.

Количество тепла, выделяемое при гидратации портландцемента, не пропорционально тепловыделению, составляющих его минералов, и небольшое различие в составе цемента часто дает большую разницу в количестве выделяемого тепла. Тепловыделение и гидратация может изменяться в зависимости от тонкости помола, содержания щелочей и других соединений, от степени обжига, от способа хранения и др. Тепловыделение ПЦГМ почти в 3 раза меньше, чем у исходного портландцемента.

При добавке гипсового мергеля к портландцементу получается расширяющийся цемент [10]. В тех случаях, когда нет необходимости в применении быстротвердеющего цемента, расширяющийся глиноземистый цемент может быть заменен на ПЦГМ. Увеличение дозировки ВГМ увеличивает расширяемость цемента.

Общие выводы

В гипсовом мергеле содержатся растворимые в воде соли, которые могут оказывать влияние на его вяжущие свойства. Дегидратация и гидратация гипсового мергеля зависят от его химического, минералогического состава и температуры термообработки (обжига). Изменение влияния этих свойств в зависимости от температуры обжига проявляется в меньшей степени по сравнению с изменением влияния этих свойств для гипса.

Изучение процессов диссоциации показывает, что продукт обжига гипсового мергеля при температурах более 700°C должен сильно отличаться по свойствам от гипса, обожженного при этих же температурах.

Растворимость гипсового мергеля в необожженном и обожженном видах, а также в зависимости от температуры обжига изменяется сильнее, чем гипса. Сульфат кальция в составе вяжущего на основе гипсового мергеля (ВГМ) растворяется лучше, чем в гипсе, что делает целесообразным использование ВГМ не только как самостоятельное вяжущее, но и в качестве добавки к различным цементам.

Калориметрические исследования позволяют объяснить процессы, происходящие при термической обработке гипсового мергеля и его применении, а также позволяют оценить термичность вяжущих, модифицированных гипсовым мергелем.

Изучение влияния температуры обжига гипсового мергеля от 170°C до 1100°C на свойства вяжущего показало, что свойства обожженного материала при температурах обжига сырья выше 500°C изменяются иначе, чем у обожженного гипса. Обжигом гипсового мергеля при $850\text{—}1000^\circ\text{C}$ можно получить гидравлическое вяжущее, отличающееся от эстрих-гипса, и названное сульфатированным цементом.

Вяжущие на основе модифицированного гипсового мергеля более огнестойки чем портландцемент или гипс и может быть рекомендовано к применению до температур $900\text{—}1000^\circ\text{C}$. Вяжущее на основе термообработанного гипсового мергеля можно применять как декоративно-отделочный материал и не только как интерьерный (ВГМ), но и как фасадный (на основе сульфатированного цемента). Подобная отделка является и морозостойкой и погодоустойчивой. При

попеременном увлажнении и высыхании прочность отделочного слоя увеличивается.

Добавка гипсового мергеля (необожженного и обожженного при 170°C, 550°C и 700°C) к портландцементу при содержании двуводного сульфата кальция от 23,5% до 63% не уменьшает механической прочности цемента. Добавкой гипсового мергеля можно регулировать сроки схватывания портландцемента.

Химический состав гипсового мергеля (различных месторождений) практически не влияет на прочностные характеристики модифицированного портландцемента, но оказывает влияние на сроки его схватывания.

Теплота гидратации и твердения модифицированных гипсовым мергелем цементов практически в три раза меньшая, чем у исходного портландцемента. Такие примеси как кремнезем и гидроксиды железа способствуют сильному снижению тепловыделения при твердении цементов.

Список литературы:

1. Жуков А.Д. Штукатурные смеси на основе глиногипса / А.Д. Жуков, В.Ф. Коровяков, Т.А. Наумова, Асаматдинов М.О. // Научное обозрение. 2015. № 10. С. 98—101
2. Румянцев Б.М. Методология создания новых строительных материалов / Б.М. Румянцев, А.Д. Жуков / Учебное пособие. Москва. МГСУ. 2012. 172 с.
3. Zhukov A.D. Composite wall materials / A.D. Zhukov, I.V. Bessonov, A.N. Sapelin, N.V. Naumova, A.S. Chkunin // «Italian Science Review». Issue 2 (11); February 2014. P. 155—157.
4. Орешкин Д.В. Современные материалы и системы в строительстве – перспективное направление обучения студентов строительных специальностей / Д.В. Орешкин, В.С. Семенов // Строительные материалы. 2014. №7. С. 92.
5. Румянцев Б.М. Теплопроводность высокопористых материалов / Б.М. Румянцев, А.Д. Жуков, Т.В. Смирнова // Вестник МГСУ. 2012. № 3. С. 108—114
6. Жуков А.Д. Системы изоляции строительных конструкций / А.Д. Жуков, А.М. Орлова, Т.А. Наумова, И.Ю. Талалина, А.А. Майорова // Научное обозрение. 2015. № 7. С. 213—217
7. Соков В.Н. Комплексный парогидро теплоизоляционный материал / В.Н. Соков, А.Э. Бегляров, А.А. Солнцев, А.А. Журавлева, А.С. Журбин // Интернет-вестник ВолгГАСУ. 2014. №2. Режим доступа: [http:// www.vestnik.vgasu.ru/](http://www.vestnik.vgasu.ru/). Дата обращения 2015.10.10
8. Жуков А.Д. Локальная аналитическая оптимизация технологических процессов / А.Д. Жуков, А.В. Чугунков // Вестник МГСУ. 2011. № 1-2. С. 273—278
9. Жуков А.Д. Экологические аспекты формирования изоляционной оболочки зданий / А.Д. Жуков, А.М. Орлова, Т.А. Наумова, Т.П. Никушкина, А.А. Майорова // Научное обозрение. 2015. № 7. С. 209—212
10. Трескова Н.В. Современные стеновые материалы и изделия / Н.В. Трескова, А.С. Пушкин // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2013. № 11 (178). С. 32—35.

References:

1. Zhukov A.D. Shtukturnye smesi na osnove glinogipsa / A.D. Zhukov, V.F. Korovjakov, T.A. Naumova, Asamatdinov M.O. // Nauchnoe obozrenie. 2015. № 10. S. 98—101
2. Rumjancev B.M. Metodologija sozdanija novyh stroitel'nyh materialov / B.M. Rumjancev, A.D. Zhukov / Uchebnoe posobie. Moskva. MGSU. 2012. 172 s.
3. Zhukov A.D. Composite wall materials / A.D. Zhukov, I.V. Bessonov, A.N. Sapelin, N.V. Naumova, A.S. Chkunin // «Italian Science Review». Issue 2 (11); February 2014. P. 155—157.

<http://www.bulletennauki.com/>

4. Oreshkin D.V. Sovremennye materialy i sistemy v stroitel'stve – perspektivnoe napravlenie obucheniya studentov stroitel'nyh special'nostej / D.V. Oreshkin, V.S. Semenov // Stroitel'nye materialy. 2014. №7. S. 92.
5. Rumjancev B.M. Teploprovodnost' vysokopristykh materialov / B.M. Rumjancev, A.D. Zhukov, T.V. Smirnova // Vestnik MGSU. 2012. № 3. S. 108—114
6. Zhukov A.D. Sistemy izoljicii stroitel'nyh konstrukcij / A.D. Zhukov, A.M. Orlova, T.A. Naumova, I.Ju. Talalina, A.A. Majorova // Nauchnoe obozrenie. 2015. № 7. S. 213—217
7. Sokov V.N. Kompleksnyj parogidroteploizoljacionnyj material / V.N. Sokov, A.Je. Begljarov, A.A. Solncev, A.A. Zhuravleva, A.S. Zhurbin // Internet-vestnik VolgGASU. 2014. №2. Rezhim dostupa: [http:// www.vestnik.vgasu.ru/](http://www.vestnik.vgasu.ru/). Data obrashhenija 2015.10.10
8. Zhukov A.D. Lokal'naja analiticheskaja optimizacija tehnologicheskikh processov / A.D. Zhukov, A.B. Chugunkov // Vestnik MGSU. 2011. № 1-2. S. 273—278
9. Zhukov A.D. Jekologicheskie aspekty formirovanija izoljacionnoj obolochki zdaniy / A.D. Zhukov, A.M. Orlova, T.A. Naumova, T.P. Nikushkina, A.A. Majorova // Nauchnoe obozrenie. 2015. № 7. S. 209—212
10. Treskova N.V. Sovremennye stenovye materialy i izdelija / N.V. Treskova, A.S. Pushkin // Stroitel'nye materialy, oborudovanie, tehnologii XXI veka. 2013. № 11 (178). S. 32—35.